



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118765429 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 11

(21) 申请号 202380023917.0

(22) 申请日 2023.02.20

(30) 优先权数据

2022-029173 2022.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005926 2023.02.20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162916 JA 2023.08.31

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 平田义和 古川清

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

专利代理师 蒋亭

(51) Int.Cl.

H01G 9/035 (2006.01)

H01G 9/02 (2006.01)

H01G 9/028 (2006.01)

H01G 9/145 (2006.01)

H01G 9/15 (2006.01)

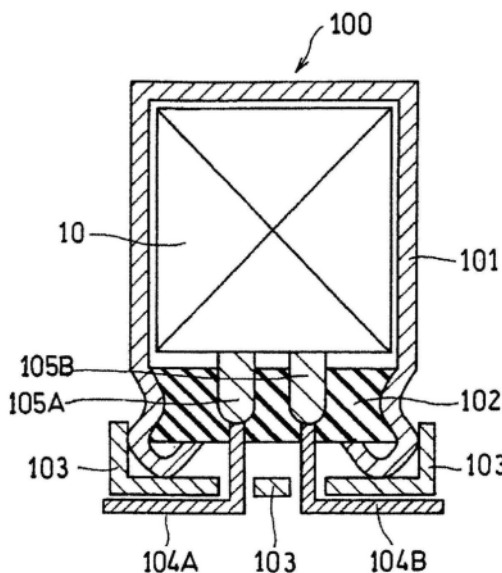
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

电解电容器及其制造方法

(57) 摘要

电解电容器包含电容器元件和含有非水溶剂的液态成分。所述电容器元件包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于所述阳极箔与所述阴极箔之间的间隔件及导电性高分子成分。所述间隔件包含合成树脂纤维。所述液态成分中的水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下。



1. 一种电解电容器, 包含电容器元件和含有非水溶剂的液态成分,
所述电容器元件包含: 在表面具有电介质层的阳极箔; 阴极箔; 和夹设于所述阳极箔与
所述阴极箔之间的间隔件及导电性高分子成分,
所述间隔件包含合成树脂纤维,
所述液态成分中的水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下。
2. 根据权利要求1所述的电解电容器, 其中,
构成所述合成树脂纤维的合成树脂包含选自芳香族聚酰胺及聚酯中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的电解电容器, 其中,
所述液态成分以50质量%以上的浓度包含非质子性极性溶剂。
4. 根据权利要求3所述的电解电容器, 其中,
所述非质子性极性溶剂在所述非水溶剂中所占的比例为50质量%以上。
5. 根据权利要求3或4所述的电解电容器, 其中,
所述非质子性极性溶剂具有180°C以上的沸点。
6. 根据权利要求5所述的电解电容器, 其中,
所述非质子性极性溶剂包含选自内酯化合物、环状砜化合物及亚砜化合物中的至少一
种。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的电解电容器, 其中,
所述液态成分不包含质子性有机溶剂或者包含质子性有机溶剂,
在所述液态成分包含所述质子性有机溶剂的情况下, 所述液态成分中的所述质子性有
机溶剂的浓度为20质量%以下。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的电解电容器, 其中,
所述液态成分不包含溶质或者包含溶质,
在所述液态成分包含所述溶质的情况下, 所述液态成分中的所述溶质的浓度为1质
量%以下。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的电解电容器, 其中,
所述导电性高分子成分不包含成为氧供给源的添加剂或者包含成为氧供给源的添加
剂,
在所述导电性高分子成分包含所述添加剂的情况下, 所述导电性高分子成分中的所述
添加剂的含有率为0.1质量%以下。
10. 一种电解电容器的制造方法, 所述制造方法包括:
准备包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于所述阳极箔与所述阴极箔
之间的间隔件及导电性高分子成分的电容器元件的工序; 以及
通过将所述电容器元件和包含非水溶剂并且水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且
10000ppm以下的液态成分收容于外壳中而获得电解电容器的工序,
所述间隔件包含合成树脂纤维。
11. 根据权利要求10所述的电解电容器的制造方法, 其中,
在准备所述电容器元件的工序中, 通过将包含所述阳极箔、所述阴极箔和所述间隔件
的前体浸渗在包含所述导电性高分子成分的处理液中并使之干燥, 来准备所述电容器元
件。

12. 根据权利要求11所述的电解电容器的制造方法, 其中,
所述处理液不包含成为氧供给源的添加剂或者包含成为氧供给源的添加剂,
在所述处理液包含所述添加剂的情况下, 所述处理液中的所述添加剂的含有率为15质量%以下。

电解电容器及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及电解电容器及其制造方法。

背景技术

[0002] 固体电解电容器包含含有导电性高分子成分(共轭系高分子及掺杂剂等)的电容器元件。还已知在具备含有导电性高分子成分的电容器元件的同时还具备液态成分的电解电容器。从小型且可以获得高容量及低ESR(等效串联电阻)的观点出发,包含液态成分的电解电容器被认为有前途。使用非水溶剂、或电解液(使溶质溶解于非水溶剂中而得的溶液等)等作为液态成分。有时使用包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于它们之间的间隔件及导电性高分子成分的电容器元件作为电容器元件。

[0003] 专利文献1提出了一种固体电解电容器的制造方法,是具备阳极部、阴极部及导电性高分子层的固体电解电容器的制造方法,该制造方法包括:第1工序,在由阀金属的烧结体或经过粗糙化的阀金属的箔制成的阳极部的表面形成电介质皮膜;第2工序,将上述阳极部浸渍于包含导电性高分子的粒子和溶剂的分散体中,对该分散体施加20Hz~500Hz的频率的振动;以及第3工序,使上述阳极部干燥,在上述电介质皮膜的表面形成导电性高分子层。

[0004] 专利文献2提出了一种电解电容器,具备电容器元件和电解液,上述电容器元件具备形成有电介质层的阳极箔、与上述阳极箔相面对并且形成有具备包含导电性碳的碳层的导电层的阴极箔、以及夹设于上述阳极箔与上述阴极箔之间并且包含导电性高分子的导电性高分子层,上述导电性高分子层是使用包含上述导电性高分子的分散体或溶液而形成,上述电解液的水分量为0.1~6.0质量%。

[0005] 专利文献3提出了一种固体电解电容器,在形成电介质层而成的多孔的阳极箔与阴极箔之间夹设搭载有固体电解质的间隔件并卷绕而得,该固体电解质至少包含具有经过阳离子化的导电性高分子和聚合物阴离子的导电性复合体、以及7质量%以下的水分。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2010-87100号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2016/174807号

[0010] 专利文献3:日本特开2011-82313号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 使用了纤维素纤维的间隔件易于获取且廉价,常用于电解电容器中。但是,纤维素纤维原本耐热性及物理强度就比较低,而且在化成时发生分解,因此即使在电解电容器内强度也降低。另一方面,使用了合成树脂纤维的间隔件与使用了纤维素纤维的间隔件相比耐热性及强度高。但是,在电解电容器中应用使用了合成树脂纤维的间隔件的情况下,不仅

难以获得修复电介质层的效果,而且在流过短路电流的情况下导电性高分子成分发生绝缘化而短路收敛(converges)的过程需要时间,从而有无法获得足够的耐短路性能的情况。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明的第1方面涉及一种电解电容器,其包含电容器元件和含有非水溶剂的液态成分,

[0015] 上述电容器元件包含:在表面具有电介质层的阳极箔;阴极箔;和夹设于上述阳极箔与上述阴极箔之间的间隔件及导电性高分子成分,

[0016] 上述间隔件包含合成树脂纤维,

[0017] 上述液态成分中的水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下。

[0018] 本发明的第2方面涉及一种电解电容器的制造方法,该制造方法包括:准备包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于上述阳极箔与上述阴极箔之间的间隔件及导电性高分子成分的电容器元件的工序;以及

[0019] 通过将上述电容器元件和包含非水溶剂并且水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下的液态成分收容于外壳中而得到电解电容器的工序。

[0020] 上述间隔件包含合成树脂纤维。

[0021] 发明效果

[0022] 在使用了包含合成树脂纤维的间隔件的电解电容器中,可以提高耐短路性能。

附图说明

[0023] 图1是本发明的一个实施方式的电解电容器的剖面示意图。

[0024] 图2是将图1的电解电容器的电容器元件的一部分展开了示意图。

具体实施方式

[0025] 虽然将本发明的新的特征记述于附加的权利要求书的范围中,然而本发明在构成及内容两方面都应该与本发明的其他目的及特征一起通过参照了附图的以下的详细说明来更加充分地理解。

[0026] 若在电解电容器中使用包含合成树脂纤维的间隔件,则可以期待间隔件的耐热性及强度等提高。但是发现,在包含导电性高分子成分(共轭系高分子及掺杂剂等)的电解电容器中使用了包含合成树脂纤维的间隔件的情况下,与以往的使用了包含纤维素纤维的间隔件的情况相比,有耐短路性能大幅度降低的情况。

[0027] 在包含导电性高分子成分的电解电容器中,在初始的阶段中,即使在内部发生短路,也会因伴随着短路电流的发热而使周围的导电性高分子成分氧化劣化,由此将其绝缘化,短路电流收敛。包含纤维素纤维的间隔件具有能够成为氧供给源的很多羟基。因此,若使用包含纤维素纤维的间隔件,则会顺畅地发生如上所述的由导电性高分子成分的氧化劣化所致的绝缘化,可以在初始的阶段中有效地收敛短路电流,能够减少初始的短路不良。但是,电解电容器的间隔件中使用的合成树脂纤维中,像纤维素纤维的情况那样的羟基等能够成为氧供给源的部位少。因此,在使用了包含合成树脂纤维的间隔件的电解电容器中,即使流过短路电流,导电性高分子成分的氧化劣化也不易进行,到绝缘化为止需要时间。在此期间,在短路部分从并联的其他电解电容器流过冲击电流,导致短路故障。

[0028] 鉴于上述情况, (1) 本发明的第1方面的电解电容器包含电容器元件和含有非水溶剂的液态成分。上述电容器元件包含: 在表面具有电介质层的阳极箔; 阴极箔; 和夹设于上述阳极箔与上述阴极箔之间的间隔件及导电性高分子成分。上述间隔件包含合成树脂纤维。上述液态成分中的水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下。

[0029] 像这样, 本发明中将不仅包含含有合成树脂纤维的间隔件而且还包含导电性高分子成分的电容器元件与以质量基准计具有1000ppm以上且10000ppm以下的水分浓度的液态成分组合。通过使液态成分中的水分浓度为此种范围, 首先, 形成于阳极箔表面的电介质层的皮膜修复性提高, 因此漏电流得到减少, 微小短路的发生本身得到减少。而且, 尽管使用包含合成树脂纤维的间隔件, 在电容器元件中流过短路电流的情况下, 导电性高分子成分的绝缘化也得到促进, 能够使短路电流快速地收敛。由此, 来自其他电容器元件的冲击电流流向短路部位的情况得到抑制, 能够抑制比较初始的阶段的短路故障。另外, 通过使用包含合成树脂纤维的间隔件, 即使长时间使用电解电容器, 与包含纤维素纤维的间隔件的情况相比, 也可以抑制间隔件的劣化, 可以维持高的强度。由此, 本发明中, 还能够抑制伴随着间隔件的劣化的短路故障。像这样, 根据本发明, 在使用包含合成树脂纤维间隔件的电解电容器中, 能够提高耐短路性能。

[0030] 一般而言, 若在电解电容器内含有水分, 则导电性高分子成分的劣化易于推进, 并且在回流时产生很多气体, 对电容器元件施加大的压力或在外包装体产生裂纹。因此, 需要在一定程度上控制电解电容器内含有的水分量。但是, 很难高精度地控制电容器元件中的水分含有率。本发明中, 由于能够调节液态成分中的水分浓度, 因此能够以较高精度控制电解电容器内的水分量。由此, 能够在降低回流时的气体发生量的同时确保高的耐短路性能。

[0031] 需要说明的是, 液态成分中的水分浓度可以使用从电解电容器中采集的液态成分利用卡尔费休水分测定装置来测定。液态成分优选从初始的电解电容器中采集。所谓初始的电解电容器, 是熟化或激活充放电 (aging or break-in charging and discharging) 后的电解电容器, 或者若为市售品则是未使用的电解电容器。

[0032] (2) 在上述 (1) 中, 构成上述合成树脂纤维的合成树脂可以包含选自芳香族聚酰胺及聚酯中的至少一种。

[0033] (3) 在上述 (1) 或 (2) 中, 上述液态成分可以以50质量%以上的浓度包含非质子性极性溶剂。

[0034] (4) 在上述 (3) 中, 上述非质子性极性溶剂在上述非水溶剂中所占的比例可以为50质量%以上。

[0035] (5) 在上述 (3) 或 (4) 中, 上述非质子性极性溶剂可以具有180°C以上的沸点。

[0036] (6) 在上述 (3) ~ (5) 的任一项中, 上述非质子性极性溶剂可以包含选自内酯化合物、环状砷化合物及亚砷化合物中的至少一种。

[0037] (7) 在上述 (1) ~ (6) 的任一项中, 上述液态成分可以不包含质子性有机溶剂, 或者包含质子性有机溶剂。在上述液态成分包含上述质子性有机溶剂的情况下, 上述液态成分中的上述质子性有机溶剂的浓度可以为20质量%以下。

[0038] (8) 在上述 (1) ~ (7) 的任一项中, 上述液态成分可以不包含溶质, 或者包含溶质。在上述液态成分包含上述溶质的情况下, 上述液态成分中的上述溶质的浓度可以为1质量%以下。

[0039] (9) 在上述 (1) ~ (8) 的任一项中,上述导电性高分子成分可以不包含成为氧供给源的添加剂,或者包含成为氧供给源的添加剂。在上述导电性高分子成分包含上述添加剂的情况下,上述导电性高分子成分中的上述添加剂的含有率可以为0.1质量%以下。

[0040] (10) 本发明还包含电解电容器的制造方法。电解电容器的制造方法包括:准备包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于上述阳极箔与上述阴极箔之间的间隔件及导电性高分子成分的电容器元件的工序;以及通过将上述电容器元件和包含非水溶剂并且水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下的液态成分收容于外壳中而得到电解电容器的工序。上述间隔件包含合成树脂纤维。

[0041] (11) 上述 (10) 中,在准备上述电容器元件的工序中,可以通过将包含上述阳极箔、上述阴极箔和上述间隔件的前体浸渗于包含上述导电性高分子成分的处理液中并使之干燥来准备上述电容器元件。

[0042] (12) 上述 (11) 中,上述处理液可以不包含成为氧供给源的添加剂,或者包含成为氧供给源的添加剂。在上述处理液包含上述添加剂的情况下,上述处理液中的上述添加剂的含有率可以为15质量%以下。

[0043] 以下,包括上述 (1) ~ (12) 在内,对本发明的电解电容器及其制造方法进行更详细的说明。在技术上不矛盾的范围内,可以将上述 (1) ~ (12) 的至少1个与以下记载的要素的至少1个组合。

[0044] [电解电容器]

[0045] (电容器元件)

[0046] 电解电容器中包含的电容器元件包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于它们之间的间隔件及导电性高分子成分。

[0047] (阳极箔)

[0048] 阳极箔可以包含阀作用金属、含有阀作用金属的合金以及含有阀作用金属的化合物等。这些材料可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。作为阀作用金属,例如优选铝、钽、铌、钛。

[0049] 阳极箔可以在表层具备具有细孔的多孔部。具有多孔部的阳极箔例如通过将包含阀作用金属的基材(箔状或板状的基材等)的表面粗糙化而得到。粗糙化可以通过蚀刻(例如电解蚀刻或化学蚀刻)等来进行。

[0050] (电介质层)

[0051] 电介质层通过对阳极箔的表面的阀作用金属进行阳极氧化而形成。阳极氧化例如通过化成处理等来进行。电介质层例如以覆盖阳极箔的至少一部分的表面的方式形成。

[0052] 电介质层包含阀作用金属的氧化物。例如使用钽作为阀作用金属时的电介质层包含 Ta_2O_5 ,使用铝作为阀作用金属时的电介质层包含 Al_2O_3 。需要说明的是,电介质层并不限定于此,只要是作为电介质发挥作用的层即可。

[0053] 电介质层通常形成于阳极箔的表面。在电介质层形成于阳极箔的多孔部的表面的情况下,沿着多孔部的孔、阳极箔表面的凹坑(麻点)的内壁面形成。

[0054] (导电性高分子成分)

[0055] 导电性高分子成分例如包含共轭系高分子和掺杂剂。导电性高分子成分夹设于阳极箔与阴极箔之间。导电性高分子成分可以被浸渗到夹设于阳极箔与阴极箔之间的间隔件

中。导电性高分子成分可以与电介质层的至少一部分和阴极箔的至少一部分接触。导电性高分子成分可以构成层。导电性高分子成分有时也被称作固体电解质。导电性高分子成分构成电解电容器中的阴极体的至少一部分。导电性高分子成分可以根据需要进一步包含添加剂。

[0056] (共轭系高分子)

[0057] 作为共轭系高分子,可以举出电解电容器中使用的公知的共轭系高分子、例如 π 共轭系高分子。作为共轭系高分子,例如可以举出以聚吡咯、聚噻吩、聚苯胺、聚呋喃、聚乙炔、聚亚苯基、聚亚苯基亚乙烯基、多并苯以及聚噻吩亚乙烯基作为基本骨架的高分子。上述的高分子只要包含构成基本骨架的至少一种单体单元即可。在上述的高分子中,也包含均聚物、两种以上的单体的共聚物以及它们的衍生物(具有取代基的取代物等)。例如,在聚噻吩中也包含聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)。

[0058] 共轭系高分子可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0059] 共轭系高分子的重均分子量(Mw)没有特别限制,例如为1000以上且1000000以下。

[0060] 本说明书中,重均分子量(Mw)是利用凝胶渗透色谱(GPC)测定的聚苯乙烯换算的值。需要说明的是,GPC通常使用聚苯乙烯凝胶柱和作为流动相的水/甲醇(体积比8/2)来测定。

[0061] (掺杂剂)

[0062] 作为掺杂剂,可以举出比较低分子的阴离子、高分子阴离子等。阴离子的例子可以举出硫酸根离子、硝酸根离子、磷酸根离子、硼酸根离子、有机磺酸根离子、羧酸根离子等。可以使用生成这些阴离子的化合物作为掺杂剂。作为生成磺酸根离子的掺杂剂,例如可以举出对甲苯磺酸以及萘磺酸。

[0063] 高分子阴离子的例子为聚乙烯基磺酸、聚苯乙烯磺酸(PSS)、聚烯丙基磺酸、聚丙烯酸磺酸、聚甲基丙烯酸磺酸、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)、聚异戊二烯磺酸、聚酯磺酸(芳香族聚酯磺酸等)、苯酚磺酸线型酚醛树脂及聚丙烯酸。高分子阴离子可以为单独单体的聚合物,也可以为两种以上的单体的共聚物,也可以为具有取代基的取代物。其中,优选聚苯乙烯磺酸来源的聚阴离子。

[0064] 但是,这些掺杂剂是单纯的例示,并不限定于它们。可以单独使用一种掺杂剂,也可以组合使用两种以上。

[0065] 导电性高分子成分例如可以通过将共轭系高分子的前体在掺杂剂的存在下、在电介质层上进行化学聚合及电解聚合中的至少一者来形成。或者也可以通过使溶解有导电性高分子成分的溶液、或分散有导电性高分子成分的分散液接触电介质层来形成导电性高分子成分。这些溶液或分散液中使用的导电性高分子成分可以通过在掺杂剂的存在下使共轭系高分子的前体聚合而得到。作为共轭系高分子的前体,可以举出共轭系高分子的原料单体、原料单体的多个分子链相连而得的低聚物及预聚物等。前体可以使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0066] 导电性高分子成分中含有的掺杂剂的量相对于共轭系高分子100质量份例如为10质量份以上且1000质量份以下,也可以为20质量份以上且500质量份以下。

[0067] 在导电性高分子成分中有时含有成为氧供给源的添加剂。作为此种添加剂,可以举出多元醇(烷撑二醇、甘油、聚甘油、糖醇等)或其环氧烷烃加成物(环氧乙烷加成物、聚环

氧乙烷加成物等 C_{2-4} 环氧烷烃加成物)、聚亚烷基二醇(聚乙二醇、聚丙二醇、氧化乙烯-氧化丙烯共聚物等)等。导电性高分子成分可以包含一种这些添加剂,也可以组合包含两种以上。

[0068] 如上所述的添加剂能够提高电介质层的皮膜修复性,并且能够在流过短路电流的情况下促进导电性高分子成分的氧化劣化。本发明中,通过使液态成分中的水分浓度为特定的范围,即使在导电性高分子成分不包含此种添加剂的情况下或导电性高分子成分中的添加剂的含有率低的情况下,也能够确保电介质层的高的皮膜修复性,并且能够确保优异的耐短路性能。

[0069] 相对于共轭系高分子及掺杂剂的合计量以较多的比例使用上述的添加剂。例如,有时也以相对于共轭系高分子及掺杂剂的合计100质量份为1000质量份以上且1200质量份以下的量来使用添加剂。在导电性高分子成分包含上述的添加剂的情况下,导电性高分子成分中的上述的添加剂的含有率例如可以为30质量%以下,也可以为15质量%以下或10质量%以下,也可以为5质量%以下。另外,也优选导电性高分子成分不包含上述的添加剂的情况。该情况下,包括导电性高分子成分中的上述添加剂的痕迹为检测极限以下的情况。

[0070] (阴极箔)

[0071] 阴极箔包含金属箔。金属的种类没有特别限定,然而优选使用铝、钼、铌等阀作用金属或包含阀作用金属的合金。根据需要,可以将金属箔的表面粗糙化。可以在金属箔的表面设置化成皮膜,也可以设置与构成金属箔的金属不同的金属(异种金属)、非金属的被膜。作为异种金属、非金属,例如可以举出钛之类的金属、碳之类的非金属等。

[0072] (间隔件)

[0073] 间隔件包含合成树脂纤维。间隔件可以为包含合成树脂纤维的无纺布,也可以为包含合成树脂纤维的无纺布的层叠体。包含合成树脂纤维的无纺布优选为合成树脂纤维制的无纺布。间隔件根据需要也可以包含形成间隔件时使用的公知的添加剂。

[0074] 作为构成纤维的合成树脂,从强度或耐热性优异的观点出发,可以举出选自聚酯以及聚酰胺(脂肪族聚酰胺、芳香族聚酰胺等)中的至少一种树脂(第1树脂)。从获得更高的强度或耐热性的观点出发,优选聚酯(芳香族聚酯等)、芳香族聚酰胺等。这些合成树脂与纤维素相比初始的强度也高,难以发生劣化。但是,电介质层的皮膜修复性差,即使流过短路电流也难以将导电性高分子成分绝缘化,因此难以使短路电流收敛。本发明中,即使在使用包含此种合成树脂的间隔件的情况下,通过使液态成分具有特定的水分浓度,能够提高电介质层的皮膜修复性,并且能够利用短路电流来促进导电性高分子成分的绝缘化。另外,通过抑制间隔件自身的劣化,能够减少长期使用时的短路故障发生风险。

[0075] 作为芳香族聚酯,可以举出聚对苯二甲酸乙二醇酯等聚亚烷基芳香酸酯(例如聚(C_{2-4} 亚烷基- C_{6-10} 芳香酸酯))等。作为芳香族聚酰胺,可以使用芳族聚酰胺等全芳香族聚酰胺。合成树脂纤维可以包含一种第1树脂,也可以组合包含两种以上。

[0076] 合成树脂纤维可以包含第1树脂以外的树脂(第2树脂)。作为第2树脂,可以举出纤维素或其衍生物(再生纤维素、纤维素醚、纤维素酯等)、维尼纶、聚氨酯、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。但是,它们的强度或耐热性较低。另外,还有纤维素或维尼纶等包含很多成为氧供给源的羟基等的树脂。因此,本发明的电解电容器中,优选间隔件中的第2树脂的含有率低。也优选间隔件不包含第2树脂的情况。本发明中,即使间隔件不包含纤维素纤维或维尼纶纤维

维等,也能够确保优异的耐短路性能。间隔件中的第1树脂的比率优选为80质量%以上,也可以为90质量%以上。间隔件中的第1树脂的比率为100质量%以下。也可以仅利用由第1树脂形成的纤维来构成构成间隔件的纤维。

[0077] (其他)

[0078] 电解电容器可以为卷绕型,也可以为芯片型或层叠型中的任一者。电解电容器具有至少1个电容器元件。电解电容器可以具有多个电容器元件。例如,电解电容器可以具备两个以上的电容器元件的层叠体,也可以具备两个以上的卷绕型的电容器元件。电容器元件的构成或数目只要根据电解电容器的类型或用途等来选择即可。

[0079] (液态成分)

[0080] 液态成分包含非水溶剂。液态成分可以进一步包含溶质(电解质)。

[0081] (水分)

[0082] 本发明的电解电容器中,液态成分中的水分浓度以质量基准计为1000ppm以上且10000ppm以下。通过使水分浓度为此种范围,如上所述,在使用了包含合成树脂纤维的间隔件的电解电容器中,能够提高耐短路性能。液态成分中的水分浓度以质量基准计可以为2000ppm以上且5000ppm以下。在水分浓度为此种范围的情况下,能够获得电介质层的更高的皮膜修复性,并且能够进一步减少回流时的气体发生量。从确保更高的耐短路性能的观点出发,液态成分中的水分浓度以质量基准计可以为3000ppm以上且10000ppm以下。从能够将回流时的气体发生量控制得更低的观点出发,液态成分中的水分浓度以质量基准计可以为1000ppm以上且5000ppm以下、或1500ppm以上且4000ppm以下。需要说明的是,在液态成分以外的电解电容器的构成成分(电容器元件等)中包含水分的情况下,该水分有向液态成分渗出的情况。在像这样在电容器元件等中包含水分的情况下,通过考虑到该水分向液态成分的渗出的基础上使液态成分中的水分浓度为上述的范围,能够确保耐短路性能、回流时的气体发生量的减少等效果。

[0083] (非水溶剂)

[0084] 至少使用极性溶剂作为非水溶剂。非水溶剂可以包含极性溶剂和无极性溶剂。作为非水溶剂,例如可以举出砒化合物、内酯化合物、碳酸酯化合物、醇化合物。液态成分可以包含一种非水溶剂,也可以组合包含两种以上。

[0085] 液态成分优选包含非质子性极性溶剂。作为非质子性极性溶剂,可以举出上述的非水溶剂当中的醇化合物以外的非水溶剂,具体而言可以举出砒化合物、内酯化合物、碳酸酯化合物。液态成分可以包含一种非质子性极性溶剂,也可以组合包含两种以上。非质子性极性溶剂与醇化合物等质子性极性溶剂相比,电介质层的皮膜修复性低,使导电性高分子成分氧化劣化的羟基等氧供给源少,因此在流过短路电流时将导电性高分子成分绝缘化的能力差。本发明中,即使在将此种非质子性极性溶剂用于液态成分中的情况下,通过将液态成分中的水分浓度设为特定的范围,也能够获得电介质层的高的皮膜修复性,并且由于即使流过短路电流也可以促进导电性高分子成分的绝缘化,因此能够确保高的耐短路性能。即使液态成分中的非质子性极性溶剂的浓度高,也能够确保优异的耐短路性能。

[0086] 液态成分中的非质子性极性溶剂的浓度可以为50质量%以上,也可以为70质量%以上,也可以为80质量%以上。本发明中,即使像这样非质子性极性溶剂的浓度高,也能够确保优异的耐短路性能。

[0087] 非质子性极性溶剂在液态成分中含有的非水溶剂中所占的比例可以为50质量%以上,也可以大于67质量%,也可以为70质量%以上或80质量%以上,也可以为90质量%以上。本发明中,即使像这样非质子性极性溶剂在非水溶剂中所占的比例多,也能够确保优异的耐短路性能。非质子性极性溶剂在非水溶剂中所占的比例为100质量%以下。也可以仅利用非质子性极性溶剂来构成非水溶剂。

[0088] 作为非质子性极性溶剂当中的砷化合物,可以举出环状砷化合物(环丁砷(SL)等)、亚砷化合物(二甲亚砷及二乙亚砷等)等。作为内酯化合物,可以举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯等。作为碳酸酯化合物,可以举出链状碳酸酯(碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯等)、环状碳酸酯(碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯及氟代碳酸亚乙酯等)等。它们当中,从易于获得高的离子传导性、易于获得优异的电容器性能(例如低ESR、高容量)的观点出发,优选砷化合物及内酯化合物。这些非质子性极性溶剂可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0089] 非质子性极性溶剂的沸点可以为180°C以上,也可以为200°C以上。该情况下,能够减轻回流时的气体发生。由于液态成分的蒸散减少,因此能够提高电解电容器的耐久性。作为具有此种沸点的非质子性极性溶剂,优选为选自内酯化合物、环状砷化合物及亚砷化合物(二甲亚砷等)中的至少一种。

[0090] 需要说明的是,在非水溶剂当中的作为质子性极性溶剂的醇化合物中,包含一元醇、多元醇。作为多元醇,可以举出二醇化合物(烷撑二醇(乙二醇、丙二醇等)、聚烷撑二醇(聚乙二醇、聚丙二醇等)等)、甘油化合物(甘油、聚甘油等)、糖醇化合物、或它们的环氧烷烃加成物(环氧乙烷加成物、聚环氧乙烷加成物等)等。醇化合物是具有羟基的质子性有机溶剂。由于醇化合物具有羟基,因此电介质层的皮膜修复性能较高。即使在使用包含合成树脂纤维间隔件的情况下,在流过短路电流时,羟基也能够成为用于将导电性高分子成分利用氧化劣化来进行绝缘化的氧供给源。

[0091] 本发明中,由于使用以特定的浓度包含水分的液态成分,因此即使在液态成分(或非水溶剂)不包含质子性有机溶剂(醇化合物等)、或者质子性有机溶剂的含有率低的情况下,也能够获得电介质层的高的皮膜修复性,并且能够确保优异的耐短路性能。

[0092] 由此,液态成分也可以不包含质子性有机溶剂。另外,在液态成分包含质子性有机溶剂的情况下,液态成分中的质子性有机溶剂的浓度可以为50质量%以下或30质量%以下,也可以为20质量%以下或10质量%以下,也可以小于3质量%,也可以为2质量%以下或1质量%以下。

[0093] (溶质)

[0094] 液态成分可以包含溶质(电解质)。作为溶质,可以举出酸成分、碱成分等。

[0095] 作为酸成分,例如可以举出芳香族羧酸(特别是芳香族羟基酸(苯甲酸、水杨酸等)、芳香族多羧酸(邻苯二甲酸、均苯四甲酸等))。作为酸成分,也可以使用硼合二水杨酸、硼合二草酸、硼二甘醇酸、硼合二没食子酸、硼合二儿茶酚、硼合二焦棓酚等。但是,酸成分并不限定于它们。液态成分可以包含一种酸成分,也可以包含两种以上。

[0096] 酸成分可以在液态成分中以游离的形态包含,也可以以阴离子的形态包含,也可以以盐的形态包含。有时包含这些所有形态在内地称作酸成分。

[0097] 液态成分可以在包含酸成分的同时还包含碱成分。作为碱成分,例如可以举出氨、

胺(具体而言是伯胺、仲胺、叔胺)、季铵化合物及脒鎓化合物。液态成分可以包含一种碱成分,也可以包含两种以上。

[0098] 胺可以为脂肪族、芳香族以及杂环式中的任一者。作为胺,例如可以举出三甲胺、二乙胺、乙基二甲胺、三乙胺、乙二胺、苯胺、吡咯烷、咪唑(1,2,3,4-四甲基咪唑啉鎓等)、4-二甲氨基氨基吡啶。作为季铵化合物,例如可以举出脒化合物(也包括咪唑化合物)。

[0099] 液态成分可以以游离的形态包含碱成分,也可以以阳离子的形态包含碱成分,也可以以盐的形态包含碱成分。有时包括这些所有形态在内地称作碱成分。

[0100] 在液态成分包含溶质的情况下,电介质层的皮膜修复性提高,并且在流过短路电流时易于使导电性高分子成分绝缘化。但是,本发明中,由于液态成分以特定的浓度包含水分,因此即使在液态成分不包含溶质、或者溶质的浓度低的情况下,也能够确保电介质层的高的皮膜修复性,并且能够确保高的耐短路性能。

[0101] 在液态成分包含溶质的情况下,液态成分中的溶质的浓度可以为1质量%以下,也可以为0.1质量%以下。也优选液态成分不包含溶质的情况。该情况下,包括液态成分中的溶质的痕迹为检测极限以下的情况。需要说明的是,溶质的浓度为酸成分及碱成分的合计。酸成分的浓度不是换算为阴离子或盐而是换算为游离酸而求出。同样地,碱成分的浓度不是换算为阳离子或盐而是换算为游离碱而求出。

[0102] 需要说明的是,液态成分中含有的成分可以使用从电解电容器中采集的液态成分,利用红外线吸收光谱、紫外可见吸收光谱、气相色谱质谱法、液相色谱质谱法、核磁共振光谱等来鉴定。液态成分优选从初始的电解电容器中采集。所谓初始的电解电容器,是激活充放电(break-in charging and discharging)后的电解电容器,或者若为市售品则为未使用的电解电容器。液态成分中含有的成分的定量分析可以在上述的分析方法中利用标准曲线法等来进行。

[0103] (其他)

[0104] 电解电容器例如利用包括准备电容器元件的工序(第1工序)和通过将电容器元件及液态成分收容于外壳中而得到电解电容器的工序(第3工序)的制造方法来制造。收容于外壳中的液态成分包含非水溶剂,并且水分浓度为上述的范围。电解电容器的制造方法通常在第3工序之前包括制备液态成分的工序(第2工序)。

[0105] (第1工序)

[0106] 准备包含在表面具有电介质层的阳极箔、阴极箔、和夹设于它们之间的间隔件及导电性高分子成分的电容器元件。如上所述,间隔件包含合成树脂纤维。各构成要素的准备可以参照关于电解电容器的各构成要素的说明。

[0107] 第1工序中,例如可以通过将包含阳极箔、阴极箔和间隔件的前体浸渗于包含导电性高分子成分的处理液中并使之干燥而准备电容器元件。作为前体,可以举出包含阳极箔、阴极箔和夹设于它们之间的间隔件的卷绕体或层叠体等。

[0108] 作为处理液,如上所述,可以使用化学聚合或电解聚合用的聚合液、溶解有导电性高分子成分的溶液(或分散有导电性高分子成分的分散液)等。从能够简便地使导电性高分子成分夹设于阳极箔与阴极箔之间、并且减少聚合时的添加剂、未反应成分的混入的观点出发,优选使用包含导电性高分子成分的溶液或分散液作为处理液。

[0109] 处理液根据需要可以包含氧化剂。但是,本发明中,如上所述,即使在不包含成为

氧供给源的添加剂、或者成为氧供给源的添加剂的含有率低的情况下,通过使液态成分包含特定浓度的水分,也能够确保电介质层的高的皮膜修复性,并且能够确保优异的耐短路性能。在处理液包含成为氧供给源的添加剂的情况下,处理液中的该添加剂的含有率可以为0.1质量%以下,也可以为0.01质量%以下。也优选处理液不包含此种添加剂的情况。该情况下,包括处理液中的成为氧供给源的添加剂的痕迹为检测极限以下的情况。

[0110] 电容器元件在向外壳中收容之前为经过干燥的状态。因此,收容于外壳之前的电容器元件的水分含有率低。收容于外壳之前的电容器元件的水分含有率以质量基准计例如可以为5000ppm以下或1000ppm以下,也可以为500ppm以下,也可以为300ppm以下。在收容于外壳之前的电容器元件的水分含有率为此种范围的情况下,由于能够利用液态成分来精度优良地调节电解电容器元件内的水分含有率,因此能够在降低回流时的气体发生量的同时,确保高的耐短路性能。需要说明的是,电容器元件的水分含有率是将电容器元件(除去水分以外)设为100质量%时的水分的质量比率。在电容器元件中包含一定程度的水分的情况下,若考虑从电容器元件向液态成分中渗出的水分量的基础上使液态成分中含有的水分量为1000ppm以上且10000ppm以下,则即使在间隔件包含合成树脂纤维的情况下,也能够降低回流时的气体发生量的同时,确保高的耐短路性能。

[0111] 需要说明的是,在电容器元件中,在阴极箔电连接阴极引线端子的一个端部。在阳极箔电连接阳极引线端子的一个端部。各引线端子例如可以通过焊接等接合于电极(金属箔等),也可以经由导电性粘接剂与电极接合。

[0112] (第2工序)

[0113] 第2工序中,制备包含非水溶剂并且水分浓度为上述特定的范围的液态成分。液态成分例如可以通过将构成成分(非水溶剂、水分、根据需要使用的电解质、添加剂等)混合来制备。例如,通过调节构成成分的混合比率来调整水分浓度。

[0114] (第3工序)

[0115] 第3工序中,将第1工序中准备的电容器元件和第2工序中制备的液态成分收容于外壳中。收容后,将外壳的开口部封口,由此得到电解电容器。封口可以根据外壳的形状利用公知的方法来进行。例如,也可以通过将电容器元件及液态成分收纳于有底外壳中、并利用封口构件将有底外壳的开口封口来形成电解电容器。此时,阳极引线端子的另一个端部及阴极引线端子的另一个端部被分别从外壳中拉出。从外壳中露出的各端子的另一个端部被用于与应当搭载电解电容器的基板的焊接连接等中。

[0116] 以下,对本发明的电解电容器基于实施方式进行更具体的说明。但是,本发明的电解电容器并不仅限于以下的实施方式。

[0117] 图1是本实施方式的电解电容器的剖面示意图,图2是将相同的电解电容器的电容器元件的一部分展开了的示意图。

[0118] 电解电容器例如具备电容器元件10、收容电容器元件10及未图示的液态成分的有底外壳101、封堵有底外壳101的开口的封口构件102、覆盖封口构件102的座板103、从封口构件102中导出并贯穿座板103的引线104A、104B、和将引线与电容器元件10的电极连接的引线接头105A、105B。有底外壳101的开口端附近被向内侧缩颈加工,开口端被进行卷曲加工以便啮紧于封口构件102。

[0119] 电容器元件10例如为如图2所示的卷绕体。卷绕体具备与引线接头105A连接的阳

极箔11、与引线接头105B连接的阴极箔12和间隔件13。阳极箔11及阴极箔12被夹隔着间隔件13卷绕。卷绕体的最外周被利用卷绕固定带14固定。需要说明的是,图2表示出将卷绕体的最外周固定之前的、一部分被展开了的状态。

[0120] 在电容器元件10中,在阳极箔11的至少一部分的表面形成有未图示的电介质层。在阳极箔11与阴极箔12之间,夹设有间隔件13及未图示的导电性高分子成分。导电性高分子成分与电介质层的至少一部分接触。另外,导电性高分子成分与阴极箔12的至少一部分接触。此外,在导电性高分子成分及间隔件中浸渗有液态成分。

[0121] 实施例

[0122] 以下,对本发明基于实施例及比较例进行具体的说明,然而本发明并不仅限于以下的实施例。

[0123] 《电解电容器E1~E3及C1~C2》

[0124] 利用以下的步骤制作出卷绕型的电解电容器(直径10mm×长度12mm)。

[0125] (阳极箔的制作)

[0126] 对利用蚀刻处理将表面粗糙化了的A1箔(厚度100 μm)实施化成处理。具体而言,对A1箔在己二酸铵水溶液(浓度2%)中以150V进行阳极氧化。像这样在A1箔的表面形成电介质层,得到阳极箔。

[0127] (阴极箔的制作)

[0128] 对利用蚀刻处理将表面粗糙化了的A1箔(厚度50 μm)实施化成处理。具体而言,对A1箔在己二酸铵水溶液(浓度2%)中以3V进行阳极氧化。像这样在A1箔的表面形成电介质层,得到阴极箔。

[0129] (卷绕体的制作)

[0130] 在所准备的阳极箔及阴极箔分别连接上连接有引线的阳极引线接头及阴极引线接头。此后,将间隔件夹于阳极箔与阴极箔之间,卷绕阳极箔与阴极箔,将外侧表面用卷绕固定带固定。像这样作为电极组制作出卷绕体(直径8.5mm、高度7.0mm)。间隔件使用了芳族聚酰胺纤维的无纺布(厚度40 μm)。

[0131] (包含导电性高分子的处理液的准备)

[0132] 作为包含导电性高分子的处理液,准备出以下的处理液A。

[0133] 处理液A:PEDOT/PSS的水分散液(浓度2质量%)

[0134] 需要说明的是,PEDOT/PSS意指掺杂有PSS的PEDOT。

[0135] (导电性高分子成分的形成)

[0136] 将卷绕体在处理液A中浸渍1次并进行干燥。然后,使用点胶机将处理液A向卷绕体滴加,在减压气氛下放置5分钟。然后,在大气压气氛下,使卷绕体在150 $^{\circ}\text{C}$ 干燥30分钟。像这样得到在卷绕体的阳极箔与阴极箔之间夹设有导电性高分子成分的电容器元件。干燥后的电容器元件中的水分含有率为288ppm。

[0137] (液态成分的制备)

[0138] 将GBL和SL以GBL:SL=50:50的质量比混合。向混合溶剂中添加水分,由此制备出液态成分。调节水分的添加量、所使用的GBL或SL的水分浓度等,由此将已述的步骤中求出的液态成分中的水分浓度调节为表1所示的值。

[0139] (电解电容器的组装)

[0140] 在铝制的有底外壳(厚度0.3mm)中收容电容器元件和液态成分,在有底外壳的开口配置橡胶制的封口构件及座板,由此进行密封。在施加额定电压的同时,在130℃进行2小时熟化处理。像这样对各例得到合计100个电解电容器。

[0141] (评价)

[0142] (a) 由回流处理所致的外包装膨胀率

[0143] 对如上所述地制作的电解电容器在模拟了回流处理的条件下施加热负载。具体而言,对电解电容器将峰值温度设为250℃而在230℃以上加热40秒,然后在200℃以上加热60秒,将这样的过程合计进行2次。对该回流处理之前及之后的电解电容器,计测从有底外壳的外底面到封口构件的外表面的高度(图1中是从外壳101的上表面到封口构件102的下表面的高度),求出由回流处理所致的高度的位移量。求出将回流处理之前的高度设为100%时的高度的位移量的比率(%)。对100个电解电容器求出高度的位移率的比率的平均值,作为由回流所致的外包装膨胀率进行评价。

[0144] (b) 短路发生率

[0145] 对上述的(a)中在模拟了回流处理的条件下施加了热负载的电解电容器,在150℃的环境下施加500小时的额定电压的1.2倍的96V的电压。在此期间,将产生20mA以上的泄漏电流的电解电容器视为发生短路的电解电容器,将500小时内发生短路的电解电容器的个数相加。求出发生短路的电解电容器在100个中所占的个数比例(%)作为短路发生率(%)。

[0146] 将评价结果表示于表1中。表中,E1~E3为实施例,C1~C2为比较例。需要说明的是,表1中的水分浓度是对利用与E1~E3及C1~C2的电解电容器同样的步骤制作的各例对5个电解电容器的样品进行熟化处理后求出的平均值。更具体而言,对样品进行熟化处理后,提取液态成分,利用卡尔费休水分测定装置测定水分浓度,求出5个的平均值。

[0147] [表1]

[0148]	样品	水分浓度 (质量ppm) (液态成分中)	短路发生率	由回流所致的外包装膨胀率
	E1	1540	3%	0.30%
	E2	3450	1%	0.39%
	E3	9680	0%	1.03%
	C1	360	18%	0.28%
	C2	24800	0%	3.41%

[0149] 如表1所示,C1中,由于液态成分中的水分浓度低,因此由回流所致的外包装膨胀率控制得较低,然而短路发生率高达18%。C2中,由于水分浓度高,因此短路发生率为0%,然而由回流所致的外包装膨胀率高。像这样,若液态成分包含大量水分,则虽然能够抑制内部短路,然而回流时的气体发生量变多。若回流时的气体发生量多,则有可能像C2那样外包装发生膨胀,或者在外包装无法吸收应力的情况下,对电容器元件施加应力,电容器性能发生降低。与此相对,E1~E3中,通过使液态成分中的水分浓度为特定的范围,能够在降低由液态成分的回流所致的外包装膨胀率的同时,还将短路发生率控制得较低。

[0150] 虽然就目前的优选实施方式对本发明进行了说明,然而不应限定性地解释此种公开。通过阅读上述公开,各种变形及改变对于属于本发明的技术领域的本领域技术人员而言无疑是显而易见的。因而,附加的权利要求书的范围应当被解释为不脱离本发明的真实的精神及范围地包含所有的变形及改变。

[0151] 产业上的可利用性

[0152] 本发明的电解电容器的耐短路性能优异,初始的阶段及长时间使用后的短路故障得到减少。由此,特别适于要求高可靠性的用途。但是,电解电容器的用途并不仅限于这些用途。

[0153] 附图标记说明

[0154] 100 电解电容器,101 有底外壳,102 封口构件,103 座板,104A、104B 引线,105A、105B 引线接头,10 电容器元件,11 阳极箔,12 阴极箔,13 间隔件,14 卷绕固定带。

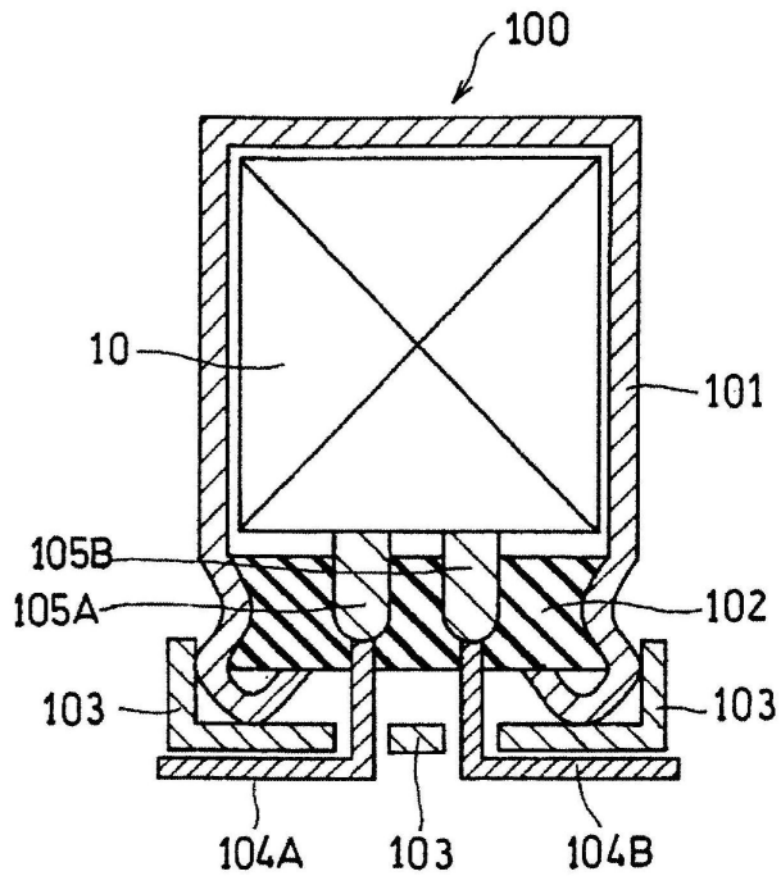


图1

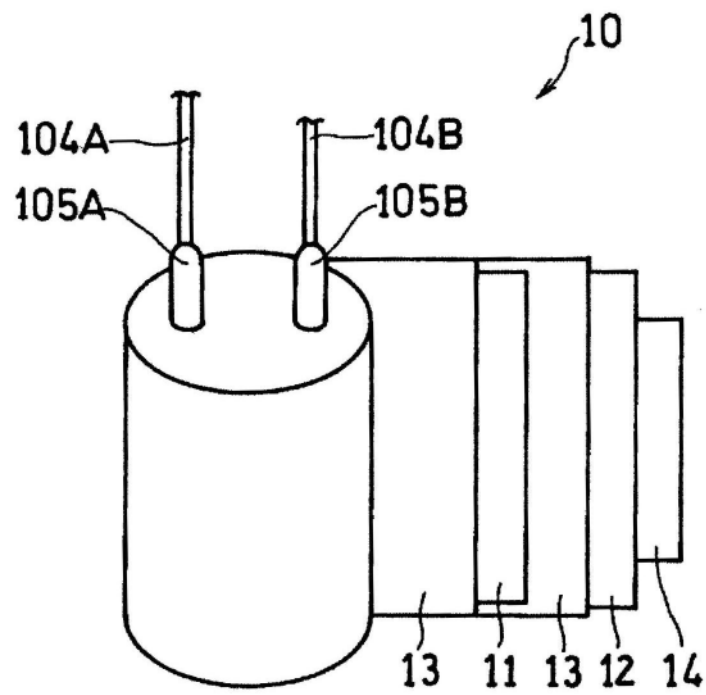


图2